

## **Röntgen fluoreszcencia alkalmazása növényminták makro- és mikroelem tartalmának meghatározására**

NAGY PÁL és PÁZSIT ÁGNES

*Agrártudományi Egyetem Keszthely és  
Kossuth Lajos Tudományegyetem, Debrecen*

Napjaink mezőgazdasági termelésében rendkívül nagy szerepet játszanak a N, P és K műtrágyák. Részben ezeknek köszönhető, hogy az utóbbi időben jelentősen nőttek a termésátlagok. Növényélettani szempontból azonban rendkívül nagy jelentőségűek a mikroelemek is. TÖLGYESI [18] a következőket írja: "... az egész mezőgazdasági termelés volumenét legkevesebb 5%-kal lehetne növelni a növények és állatok mikroelem szükségletének optimumra való beállításával".

Ehhez azonban több feltétel teljesítésére van szükség. Mindenekelőtt ismerni kell az egyes növényfajok szükségleteit a különböző mikroelemekből, fejlettségük különböző szakaszán. Az ismeretek ezen a téren még nem tekinthetők lezártak, az egyes fajok szükségleteinek meghatározása további kutatásokat igényel.

A mikroelem szükségletek optimumra való beállításának lényeges feltétele gyors, megbízható, s nem utolsó sorban nem túlságosan munkaigényes mérési módszer. A módszer helyes megválasztása lényegessé válik abban az esetben, amikor nagy területről begyűjtött mintákat akarunk analizálni viszonylag rövid idő alatt.

A mezőgazdasági gyakorlatban leginkább elterjedt meghatározási módszerek a különböző fotometriás eljárások [3, 10, 12, 13, 16, 18]. TÖLGYESI szerint két személy egy hét alatt kb. 19–20 mintát tud analizálni 12 elemre kolorimetriás módszerrel. Ez a meghatározási sebesség a mai nagyüzemi termelést nem tudja kielégíteni.

A szakirodalomban az utóbbi időben előfordulnak fizikai módszerrel történt meghatározások is. SZRAPENJANC [17] N, P, K, Cl, Si egyidejű meghatározását végezte el neutron aktivációs analízissel. Ugyancsak ezt a módszert használták KENIJA és munkatársai [5] Hg, Cr, Cs, Rb, Zn, Fe, Co meghatározására. Az aktiválás reaktorban történt, az aktiválás ideje öt nap volt.

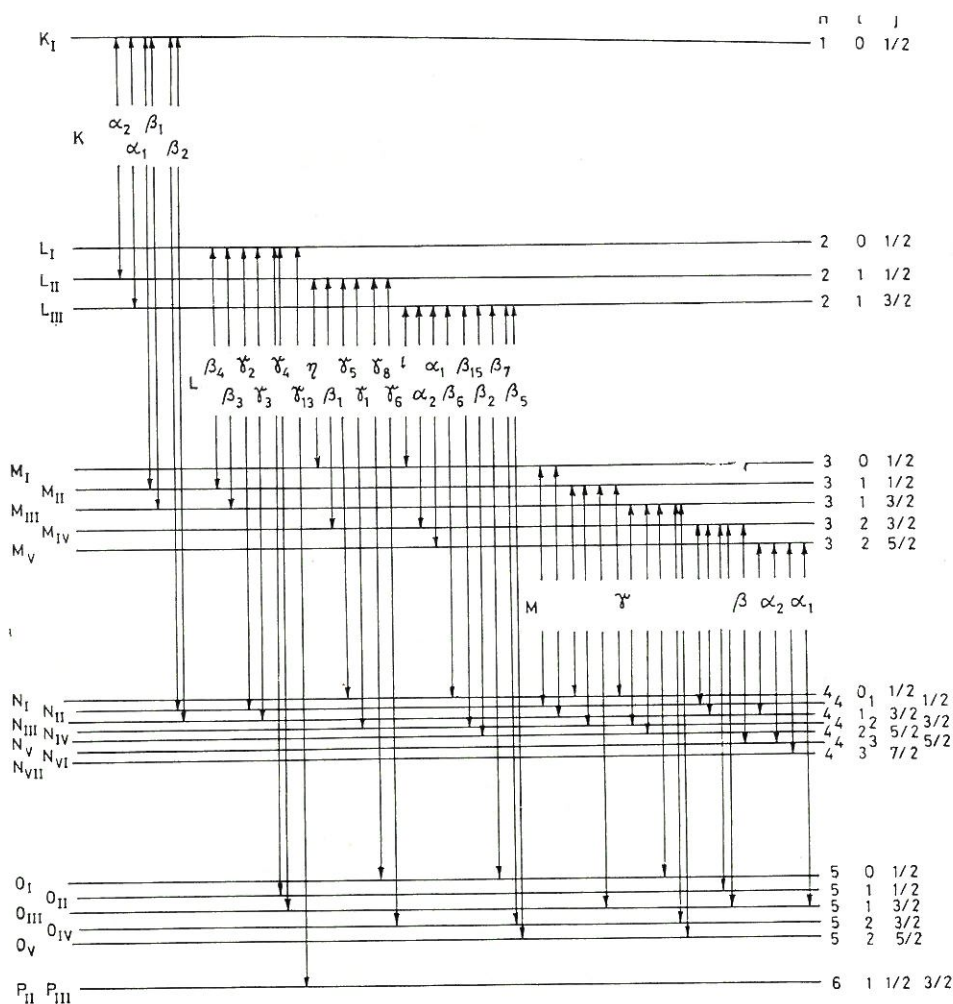
WILLIAMS [19] talaj- és növénymintákat analizált röntgen fluoreszcenciás módszerrel. Növényekben a Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Rb és Sr koncentrációját határozta meg.

A fizikai módszerek közül ez utóbbi feltétlenül alkalmasnak látszik a növényi minták mikroelem tartalmának vizsgálatára széria vizsgálatok esetén is. Munkánk során főbb szempontjaink a következők voltak: a minta elő-

készítése egyszerű legyen, a mérés és lehetőleg az adatfeldolgozás is kevés beavatkozást igényeljen, az eredmények a lehető legrövidebb idő alatt rendelkezésre álljanak, a mérés megbízható és reprodukálható legyen.

### Elvi alapok

A röntgensugárzás analízisre való felhasználása egyrészt azon alapul, hogy a kémiai elemek atomjai gerjesztés során meghatározott energiájú, ún. karakterisztikus röntgensugárzást emittálnak. Másrészt egy adott karakterisztikus röntgensugárzás intenzitása a neki megfelelő atom mintabeli koncentrációjával arányos [1, 4, 6, 7]. Valamely atom karakterisztikus röntgen vonalairól az alábbi 1. ábra nyújt felvilágosítást.



1. ábra

A karakterisztikus röntgensugárzás létrejöttének elvi vázlata

A K vonalakra fennáll a tapasztalati úton nyert MOSELEY összefüggés:

$$E_k = \frac{3}{4} R h c (Z - \sigma)^2 \quad (1)$$

ahol  $E_k$  a  $Z$  rendszámú elem  $K_\alpha$  sugárzásának energiája,  $R$ ,  $h$ ,  $c$  a RYDBERG állandó, a PLANCK állandó és a fénysebesség. A  $\sigma$  konstans értéke jó közelítéssel 1. Lényegében ezen a törvényen alapul a mintában levő elemek azonosítása, a kvalitatív analízis.

A röntgensugárzás intenzitása anyagon való áthaladáskor csökken. Jól kollimált, monoenergetikus sugárnyaláb  $I_0$  intenzitása  $x$  vastagságú anyagrétegen való áthaladáskor a következő összefüggés szerint csökken:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2)$$

ahol  $\mu$  a lineáris abszorpciós együttható, anyagi minőségtől és a sugárzás energiájától függő állandó. Több információt hordoz magában, ezért gyakran célszerűbb a  $\mu_m$  tömegabszorpciós együtthatót használni, amely a lineáris abszorpciós együttható és a sűrűség hányadosa  $\left(\mu_m = \frac{\mu}{\rho}\right)$ .

Az abszorpciós törvény felhasználásával a mintában levő valamely elem fluoreszcens röntgensugárzása és koncentrációja közt az alábbi összefüggés nyerhető [5] (2. ábra):

$$I_i = \frac{I}{\sin \Psi} \frac{I_{0,E} C_i g_{i,E}}{\frac{(\mu/\rho)_{M,E}}{\sin \Phi} + \frac{(\mu/\rho)_{M,i}}{\sin \Psi}} \quad (3)$$

$I_{0,E}$ : Az  $E$  energiájú gerjesztő sugárzás intenzitása a minta felületén;

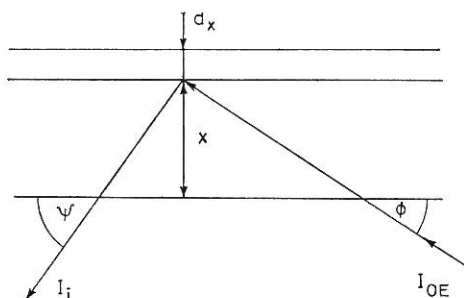
$C_i$ : Az  $i$ -edik elem koncentrációja;

$(\mu/\rho)_{M,E}$ , ill.  $(\mu/\rho)_{M,i}$ : a matrix tömegabszorpciós együtthatója az  $E$  energiájú gerjesztő, illetve az  $i$ -edik elem karakterisztikus röntgensugárzására nézve;

$g_{i,E}$ : az  $i$  elem vonalának emissziós valószínűsége az  $E$  gerjesztő energiánál

$$g_{i,E} = (\mu/\rho)_{i,E} K_i \omega_i R_i \quad (4)$$

ahol  $K_i$  az  $i$  elem ionizációs valószínűsége,  $\omega_i$  fluoreszcencia hatásfoka és  $R_i$  a megfigyelt vonal relatív intenzitása az adott nívó összes vonalaihoz viszonyítva,  $(\mu/\rho)_{i,E}$  az  $i$ -edik elem abszorpciós együtthatója az  $E$  gerjesztő energiánál.



2. ábra

Elvi vázlat a fluoreszcens sugárzás intenzitásának meghatározásához

A (3) egyenlet érvényességi feltételei:

1. A minta végtelen vastag és sík felületű;
2. A gerjesztő sugárzás monokromatikus és párhuzamos;
3. A vizsgált elemnél nagyobb rendszámú elem nincs a mintában.

Amennyiben a 3. feltétel nem teljesül, a koncentráció és az intenzitás közti összefüggés (3)-nál lényegesen bonyolultabb. Megjegyzendő még, hogy az intenzitás valójában a többi összetevő koncentrációjától és rendszámától is függ. Ez az effektus mátrix-abszorpció néven ismeretes.

A koncentráció meghatározása a gyakorlatban általában nem közvetlenül a (3) egyenlet alapján történik. A számos gyakorlati módszer közül itt kettőt említünk meg.

### 1. Addíciós módszer.

A vizsgálandó mintát több egyenlő részre kell osztani. Ezek közül egyet kezeletlenül hagyva, a többihez a meghatározandó elemből ismert, egyre növekvő mennyiséget kell adagolni. A mért intenzitásokat a mintához adagolt elem koncentrációjának függvényében ábrázolva egyenes adódik, ha a koncentráció-változás nem hoz be számottevő mátrix változást. (Elemtől és mátrixtól függően, általában 0–5% koncentrációig lineáris az intenzitás-változás a koncentráció-változással.) A kezeletlen mintára adódó intenzitást az origóból kell felmérni, az ismeretlen koncentráció az egyenes és a koncentráció-tengely negatív felének metszéspontjából adódik.

### 2. Belső standard módszer

Alkalmazható, ha több összetevőből álló minta valamely összetevőjének koncentrációja már ismert. Ekkor ugyanis pl. az  $i$ -edik elem  $C_i$  koncentrációját a mintában levő  $j$ -edik elem ismert  $C_j$  koncentrációja és a mért  $I_i$ ,  $I_j$  intenzitások segítségével (3) alapján a következőképpen határozhatjuk meg.

$$C_i = \frac{I_i g_{j,E}}{I_j g_{i,E}} \cdot \frac{\mu_{m,E}(\sin \Phi + \mu_{m,j}) \sin \Psi}{\mu_{m,E}(\sin \Phi + \mu_{m,i}) \sin \Psi} C_j \quad (5)$$

### Mintaelőkészítés, a mérőrendszer leírása

1. Vizsgálataink során kukoricalevél mikro- és makroelem tartalmát határoztuk meg. Egy-egy minta kb. 25–30 levélből készült a következő módon. A leveleket szárítószekrényben 95–100 °C-on légszárazra szárítottuk, ezt követően pedig ledaráltuk. A minta homogenitása érdekében az őrléményt 0,09 mm lyukátmérőjű szitával szitáltuk. Az így nyert finom pornak kb. felét kemencében porcelán tégelyben elhamvasztottuk. A hamvasztás során a por súlya kb. tizedrészére csökkent, ami tízszeres dúsulást jelent. A későbbiekben egymástól függetlenül vizsgáltuk a növényi szárazanyagot és a hamut. Egy-egy növényi és hamu minta mellé még 4-4 másik is készült az addíciós módszer alkalmazása végett. A négy hamu adaghoz rendre 33,3; 166,6; 333 és 500 ppm Mo-t adtunk. Ugyanezek a Mo-koncentrációk kerültek a 4 növényi mintához, valamint még 33,3; 166,6; 200; 333 ppm Cu. A Mo-t, ill. Cu-t a homogenitás biztosítása céljából oldat formájában adagoltuk a vizsgálandó anyaghoz. Így módon a növénytípusoknál két elemet is lehetett belső standardnak használni.

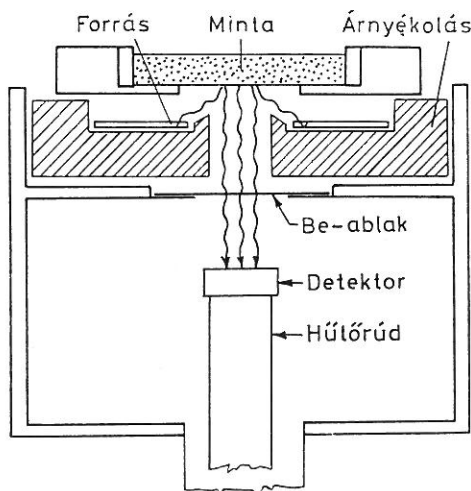
1. táblázat  
A minták jelölése, gyűjtési helye és az előkészítés adatai

(1) Gyűjtési hely és sorszám	(2) Dúsítási faktor	(3) Hamvasztási hőmérséklet °C	(4) Hamvasztási idő, óra
1. Nagykanizsa	13,34	500	13
2. Csengőd	10,37	450	15
3. Keszthely	10,77	450	15

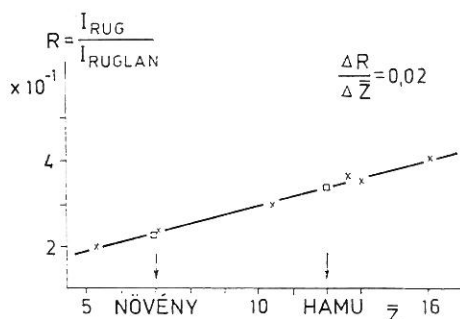
Ezek után valamennyi mintából kb. 3500 atm nyomáson hidraulikus prés segítségével tablettát készítettünk. A tablettázáshoz nem szükséges ragasztó- vagy kötőanyag, a tabletták eléggé tartósnak bizonyultak. A minták tömege 0,3 g volt, átmérőjük 10 mm, vastagságuk átlag 2,5 mm. A minták jelöléséről, gyűjtési helyéről, a hamvasztás során fellépő súlyvesztéséről az 1. táblázat nyújt felvilágosítást.

2. A karakterisztikus röntgensugárzás gerjesztésére röntgensövek helyett egyre inkább terjed a rádióizotópos gerjesztés. A jelen kísérletben  $^{125}\text{I}$  és  $^{55}\text{Fe}$  gyűrű alakú gerjesztőforrást használtunk. A kezdeti aktivitásuk sorrendben 60  $\mu\text{C}$  és 10 mC volt. Felezési idejüket (60,2 nap és 2,7 év) a különböző időben végzett méréseknél korrekcióba vettük.  $^{55}\text{Fe}$  forrással K vonalak alapján  $Z = 25$ -ig,  $^{125}\text{I}$  forrással  $Z = 48$ -ig,  $Z > 48$  esetében pedig L vonalak alapján lehet analízist végezni. A röntgensugárzás detektálására Si(Li) félvezető spektrométert alkalmaztunk. A forrás-minta-detektor elrendezés a 3. ábrán látható.

A forrás és a detektor közt elhelyezett vas, ill. ólom kollimátorral egyaránt felvettük a spektrumot minden egyes mintáról, így a kollimátor anyagára jellemző csúcsot a spektrumból egyszerűen ki lehetett szűrni. A detektor kimenőjelei megfelelő erősítés után egy M 20 típusú kisszámítógépre kerültek, melyet 1024 csatornás analízátorként használtunk.

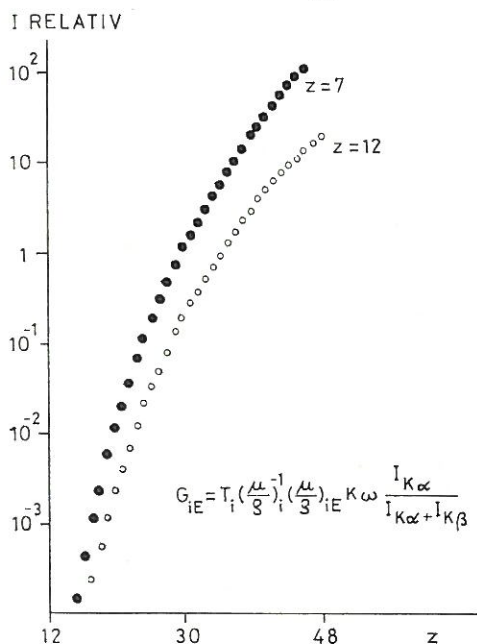


3. ábra  
Forrás-, minta-, detektor geometriai elrendezése



4. ábra  
Növényi szárazanyag és hamu átlagrendszámának meghatározásához felvett hitelesítő egyenes

3. A továbbiakban szükség volt a minták átlagrendszámának a meghatározására: egyrészt, mert az (5)-ben szereplő  $(I_i/I_j)C_j$  együtthatója az abszorpciós együtthatón keresztül függ az átlagrendszámtól, másrészt pedig nem lehetett biztosítani, hogy a pasztillák minden elem karakterisztikus vonalára végtelen rétegvastagságúak legyenek. Ennek megfelelően bizonyos elemektől kezdve a karakterisztikus intenzitásokat végtelen rétegvastagságra kellett korrigálni; ezek a korrekciós faktorok szintén függnek a minta átlagrendszámától.



5. ábra

$Z = 7$  és  $Z = 12$  átlagrendszámokhoz tartozó gerjesztési függvények

Az átlagrendszám meghatározására felhasználható az a tapasztalati tény, hogy a mintáról rugalmas és rugalmatlanul visszaszóródott gerjesztő sugárzás intenzitásának hányadosa egy szűk intervallumban az átlagrendszámmal egyenesen arányos. A 4. ábrán az átlagrendszám meghatározásához különböző rendszámnál felvett hitelesítő egyenes látható; innen a növényi szárazanyag átlagrendszáma 7-nek, a hamué 12-nek adódott.

Ennek megfelelően növényi minták esetén a Mn-nál, hamu minták esetében pedig a Rb-nál nagyobb rendszámú elemekre szükség volt a végtelen rétegvastagságra korrigálni. Az 5. ábrán a  $\bar{Z} = 7$  és  $\bar{Z} = 12$  átlagrendszámhoz tartozó relatív intenzitás látható a rendszám függvényében. (A számításokat a (4) összefüggés alapján végeztük [2, 8, 14].)

### Vizsgálati eredmények

A 6. ábrán egy-egy jellemző növényi, ill. hamu mintáról felvett spektrum látható. A koncentráció-értékeket és ezek hibáit a 2. táblázatban foglaltuk össze.

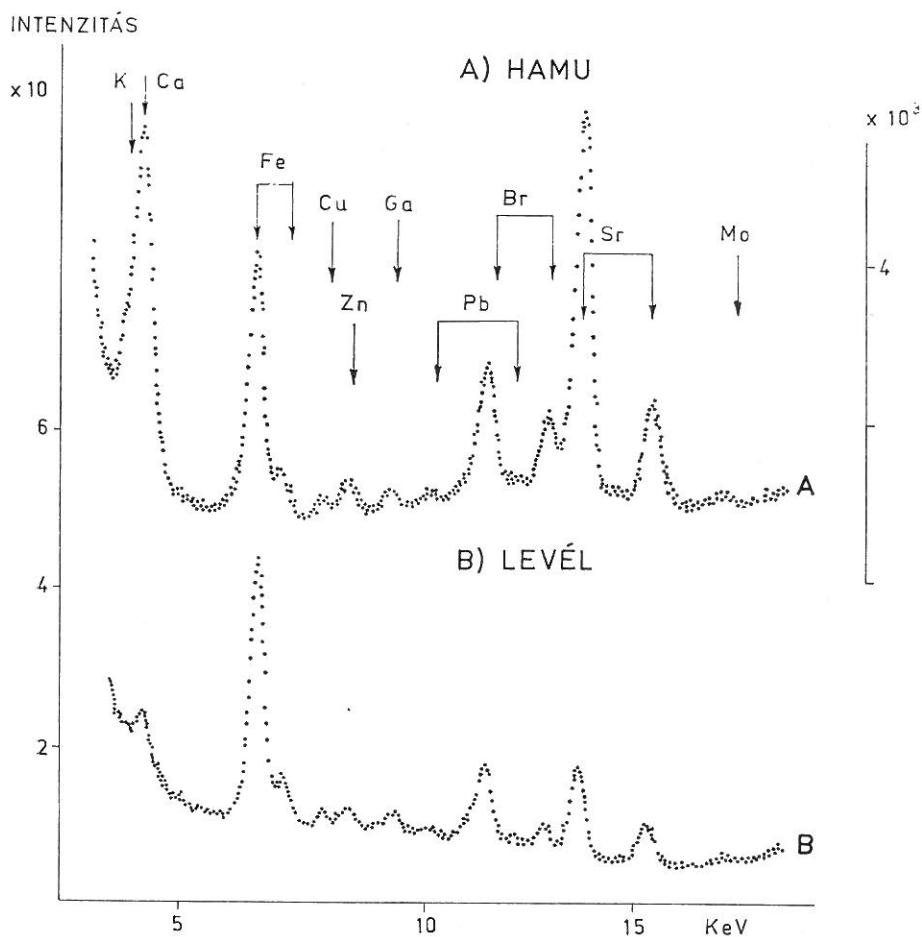


A mérési eredmények értékelése két módon történt. Egyik esetben tiszta spektrumot fölvéve M-20 kisszámítógéppel stripping módszert alkalmazva határoztuk meg az egyes elemektől eredő beütésszámot. A másik esetben kézi értékelést alkalmaztunk. A különálló csúcsokból kiindulva a  $K_\alpha$  és  $K_\beta$  csúcsok relatív intenzitásának megfelelően bontottuk le a spektrumot egyedi csúcsokra, és ezeknek határoztuk meg az integrálját. A két módon történt értékelés a 2. táblázatban megadott hibahatárokon belül megegyezik.

A 7. ábra az addíciós mintasorozat Cu és Mo intenzitását mutatja addíciójuk függvényében.

### Értékelés

Az iparban, főleg a kohászatban, már elterjedőben van a röntgen fluoreszcencia módszer analitikai célokra történő alkalmazása. Célunk volt annak vizsgálata, hogy a mezőgazdaságban hogyan alkalmazható ez a módszer.



6. ábra

A Keszthelyről begyűjtött növényi minta hamujáról (A) és leveleiről (B) Fe kollimátorral felvett spektrum

## 2. táblázat

## A vizsgált elemek koncentrációja és ezek hibái a kukoricalevélben

(1) Gyűjtési hely és vizsgált elemek	(2)	(3)	(4)	(5)
	Hamuban levő	Növényekre átszá- mított <sup>o</sup>	Növényben levő	Átlagos <sup>oo</sup>
	koncentráció ppm			
	$C \pm \Delta C$			
1. Nagykanizsa	<i>Fe-kollimátor</i>			
Ni	515 ± 150	39 ± 12		39 ± 12
Cu	429 ± 82	32 ± 6	39 ± 12	35 ± 12
Zn	420 ± 143	32 ± 11	60 ± 22	46 ± 22
Ga	66 ± 20	5 ± 1,5		5 ± 1,5
As	76 ± 27	6 ± 2		6 ± 2
Se	39 ± 16	3 ± 1		3 ± 1
Br	31 ± 6	2,3 ± 0,5	3 ± 1,5	2,7 ± 1,5
Rb	47 ± 5	3,5 ± 0,3	5 ± 1,5	4 ± 1,5
Sr	490 ± 20	37 ± 1,5	38 ± 4	37 ± 4
Zr	24 ± 4	1,8 ± 0,5	3 ± 1	2 ± 1
Mo	41 ± 2	3 ± 0,2	4 ± 0,5	3,5 ± 0,5
2. Csengőd	<i>Fe-kollimátor</i>			
K	504300 ± 55500	48630 ± 5300	—	48630 ± 5300
Ca	322900 ± 19375	31140 ± 2000	—	31140 ± 2000
Cu	593 ± 41	57 ± 4	50 ± 9	53 ± 9
Zn	538 ± 21	52 ± 2	42 ± 10	47 ± 10
Br	152 ± 8	15 ± 1	16 ± 1	15 ± 1
Rb	47 ± 3	4,5 ± 0,5	7 ± 2	6 ± 2
Sr	461 ± 19	44 ± 2	52 ± 12	48 ± 12
Zr	19 ± 4	2 ± 0,5	2 ± 2	2 ± 2
Mo	2 ± 2	0,2 ± 0,2	0,5 ± 0,5	0,3 ± 0,3
3. Keszthely	<i>Fe-kollimátor</i>			
K	436420 ± 17460	40522 ± 1620		40522 ± 1620
Ca	702385 ± 42140	65220 ± 3913		65220 ± 3913
Cu	426 ± 38	39 ± 4	46 ± 14	46 ± 13
Zn	453 ± 59	42 ± 6	62 ± 11	52 ± 11
Br	260 ± 26	24 ± 2	43 ± 7	33 ± 5
Rb	61 ± 16	6 ± 3	6 ± 3	6 ± 3
Sr	345 ± 14	32 ± 1	30 ± 1	31 ± 1
Zr	54 ± 6	5 ± 0,5	10 ± 3	7,5 ± 2
Mo	2 ± 2	0,2 ± 0,2	1 ± 1	0,6 ± 0,6
<i>Pb-kollimátor</i>				
1. Nagykanizsa				
Mn	1690 ± 510	127 ± 38		
Fe	6670 ± 1730	503 ± 130		
2. Csengőd				
Mn	3610 ± 144	348 ± 14		
Fe	9190 ± 1100	886 ± 105		
3. Keszthely				
Mn	4635 ± 1020	430 ± 95		
Fe	6826 ± 478	634 ± 44		

\* Dúsítási tényezők 1 minta 13,3; 2 minta 10,37; 3 minta 10,77

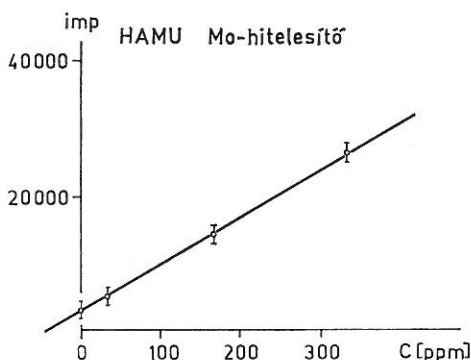
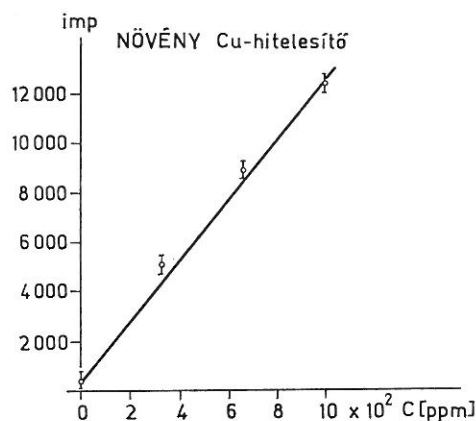
\*\* Az egy minta esetében csak  $Z \geq 28$  rendszámú elemekre történt meghatározás.



Az ipari analízissal összehasonlítva két lényeges eltérést kell figyelembe venni. Az iparban előforduló minták néhány (három–négy) komponensből állnak. Jelen munkában a növényi minták analízisét 12 komponensre végeztük. Ez utóbbi esetben a komponensek száma feltehetően még ennél is nagyobb, de a mintában a meghatározottakon kívül jelenlevő komponensek koncentrációja olyan kicsi, hogy karakterisztikus röntgen vonalaik a spektrumban csak zavaró háttérként jelentkeznek. Bonyolítja a kiértékelést, hogy majdnem a teljes spektrum szomszédos elemek vonalaiból áll (pl. K—Ca, Mn—Fe, Cu—Zn). A nagy komponens-szám miatt a spektrum kézi kiértékelése fáradtságos, hosszadalmas, szubjektív. Számítógéppel azonban a kiértékelés lényegesen lerövidíthető és a szubjektivitás megszüntethető. Itt jegyezzük meg, hogy egyes számítógépekre már kifejezetten röntgen spektrumok kiértékelésére szolgáló programok vannak forgalomban.

A másik lényeges eltérés, hogy az iparban általában standardokkal való összehasonlítás útján határozzák meg a komponensek koncentrációit, a növényi mintákhoz viszont addícióval kellett standardokat készíteni.

Napjaink mezőgazdasági gyakorlatában a mikroelemek kvantitatív meghatározására sok módszer van forgalomban.



7. ábra

Hitelesítő egyenesek Cu-oldattal kezelt növényi és Mo-oldattal kezelt hamu mintákhoz

A leggyakrabban használatos módszerek a különböző fotometriás eljárások, ide értve az atomabszorpciós spektrofotometriás eljárást is. Ezek közös jellemzője, hogy a felhasznált műszertől függően a mintát több-kevesebb kémiai kezelésnek kell alávetni. A kémiai előkészítés hátrányaként említhető, hogy hosszadalmas, veszélyes, és hogy a meghatározandó elemeknek megfelelően más-más reagensek használata célszerű. További hátrányként említhető, hogy az előkészítés során adódó esetleges tévedések esetén az adott mintát még egyszer kontrollként nem lehet felhasználni, vagyis a mérési eljárás ebben az értelemben nem ismételhető.

A röntgen fluoreszcenciás analízis előnyei a fentiekkel összehasonlítva a következőkben összegezhetők:

1. A mintaelőkészítés egyszerű, különösebb szakképzettséget sem igényel. Itt megjegyezzük, hogy a hamvasztás az általunk alkalmazott hőmérsékleten nem mondható rövidnek. Már az általunk alkalmazottnál nem sokkal magasabb hőmérsékleten is lényegesen csökken ez az idő (SZALAY et al. [15]), de a szakirodalomban nincs egységes állásfoglalás az optimális hamvasztási időre nézve, vagyis nem tisztázott, hogy a hamvasztás során illan-e el egyes mikroelemek, és ha igen, milyen hőmérséklet felett.

2. Valamely mintában a P-nál nagyobb rendszámú összes komponens egyidejűleg meghatározható.

3. A mérőberendezés automatikus működésű, egyszerű mintaváltó készülék felhasználásával akár három műszakban is üzemeltethető, és a folyamatos üzemelés csak egészen minimális emberi beavatkozást igényel.

4. A spektrumok kiértékelése számítógéppel gyorsan és pontosan elvégezhető.

A 2. táblázatból látható, hogy növényi mintákból kevesebb elemet lehet kimutatni, mint hamuból. Ennek okai a következők:

1. A hamvasztás — mint fentebb említettük — kb. tízszeres dúsulást eredményez. Ezért azokat az elemeket, amelyeknek a koncentrációja hamuban a kimutathatóság határán van, növényi mintában már nem lehet meghatározni. Ez a helyzet az 1. minta Ga, As és Se tartalmával.

2. A viaszszórás az átlagrendszámmal fordítva arányos. Ennek következtében a teljes energiatartományt lefedő háttér szórás, valamint a detektorban lejátszódó Compton szórás a  $Z = 7$  átlagrendszámú növényi mintáknál sokkal intenzívebb, és így nagyobb energiaintervallumot fed le, mint a 12-es átlagrendszámú hamu mintáknál. Ezzel magyarázható, hogy növényi mintákból nem vagy csak a koncentrációkhoz képest nagy hibával határozható meg a Mn- és Fe-tartalom. Ezzel kapcsolatos a K- és Ca-meghatározásnál azok koncentrációihoz viszonyított nagy hiba is.

Ezek szerint ha egy növényi mintából a lehető legtöbb komponenst akarjuk meghatározni, célszerű azt elhamvasztani. Nem feltétlenül szükséges hamvasztani, ha a viszonylag nagyobb koncentrációban előforduló közepes rendszámú elemek (Cu, Zn, Br, Sr, Zr) koncentrációinak meghatározása a cél.

A mikroelem analitikai vizsgálatokat leggyakrabban Na, Mg, Mn, Fe, Cu, Zn és Mo elemekre végzik. Az említett elemeken kívül azonban (mint ez a 2. táblázatból és 6. ábráról látható) a minták viszonylag nagy mennyiségű Br-t, Rb-t, Sr-t, Zr-t és Pb-t is tartalmaznak.

A szakirodalomban mind a Br, Rb, Sr, Zr és Pb elemekre vonatkozó analízisek, mind ezen elemek élettani hatásainak ismeretei nagyon hiányosak.

MENGEL [11] pl. a fent említett elemek közül csak a Br-t és tulajdonkép-

pen környezetvédelmi vonatkozásban a Pb-t említi. Br, Rb, Zr és Pb vizsgálatokat is végzett WILLIAMS [19], éppen röntgen fluoreszcencia analízis segítségével. Ezen elemekre vonatkozó munkák hiánya azt sugallja, hogy vagy az egyéb módszerek alkalmatlanok ezen elemek meghatározására, vagy nem ismert kellőképpen ezek élettani hatása, és ezért mellőzik az ilyen irányú kutatásokat. A 2-es és 3-as minták termésátlagát és beltartalmát LŐRINC és munkatársai [9] vizsgálták.

## Összefoglalás

Növényi minták makro- és mikroelem analízisét végeztük el röntgen fluoreszcencia módszerrel K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Rb, Sr és Mo elemekre. A mérés és a kiértékelés az egyébként egyszerű és kevés beavatkozást igénylő mintaelőkészítéstől eltekintve teljes mértékben gépesíthető, ennek következtében alkalmasnak látszik nagy tömegű analízis gyors, megbízható elvégzésére. Tömegmérésekben való alkalmazását az is alátámasztja, hogy valamely minta összes – a P-nál nagyobb rendszámú – komponense egyidejűleg meghatározható. Természetesen növényi mintákon kívül bármilyen szerves anyag vagy talajminta analízise is végezhető a módszerrel megfelelő előkészítés után.

## Irodalom

- [1] BACSÓ, J. & BERÉNYI, D.: Új lehetőségek a röntgenemissziós analízisben. *Izotóptechnika*. **17**. 33–45. 1974.
- [2] BERTIN, E. P.: Principles and Practice of X. Ray Spectrometric Analysis. Plenum Press. New York—London. 1975.
- [3] CARY, E. E. & OLSON, O. E.: Atomic absorption spectrophotometric determination of chromium in plants. *J. Ass. Off. Analyt. Chem.* **58**. 433–435. 1975.
- [4] GIAUQUE, R. D., et al.: Trace-element determination with semi-conductor-detector X-ray spectrometers. *Analyt. Chem.* **45**. 671–681. 1973.
- [5] KENIJA, O. T., et al.: Obnaruzsenie i analiz mikroelementov v nekotoryh rasztienijah sz pomoscs'ju nejtronnoj aktivácii. *Szoob. Akad. Nauk. Gruz. SzSzR*. **78**. 453–456. 1975.
- [6] KIS-VARGA, M.: Analitikai vizsgálatok Si(Li) röntgen-spektrométerrel. Doktori értekezés. Debrecen. 1975.
- [7] KIS-VARGA, M. & BACSÓ, J.: Korrekciós módszer a mátrixabszorpció figyelembevételére a röntgen fluoreszcencia-analízisben. *Izotóptechnika*. **17**. 83–92. 1974.
- [8] LEDERER, C. M., HOLLANDER, J. M. & PERLMAN, J.: Table of Isotops. John Wiley and Sons. Inc. New York. 1967.
- [9] LŐRINC, J., SÁMSONI, Z. & SZIRTES, V.: Kukorica mikroelem trágyázása meszes homoktalajon I. Mikrotápanyagokkal történő talajtrágyázás hatása a szemtermés mennyiségére. II. A Zn-trágyázás hatása a kukoricaszem ásványianyag akkumulációjára. *Növénytermelés*. **27**. 449–459. és 537–544. 1978.
- [10] MEHLIC, A. & BOWLING, S. S.: Advances in soil test methods for copper by atomic absorption spectrophotometry. *Commun. Soil. Sci. Pl. Anal.* **6**. 113–128. 1975.
- [11] MENGEL, K.: A növények táplálkozása és anyageséréje. *Mezőgazd. Kiadó*. Budapest. 1976.
- [12] QUIN, B. F. & WOODS, P.: Rapid manual determination of sulfur and phosphorus in plant material. *Commun. Soil Sci. Pl. Anal.* **7**. 415–426. 1976.
- [13] RAZUMOV, V. A. & CSUJKOV, V. A.: Atomo-abszorpciionnűj metod opredelenija manganca i medi bez predvaritel'nogo ozolenija rasztitel'nogo materiala. *Agrohimiya*. (1) 142–146. 1977.
- [14] STORM, E. & ISRAEL, H.: Photon cross sections  $Z = 1 - 100$ . *Nuclear Data Tables*. Section A. **7**. 565–681. 1970.
- [15] SZALAY, S. et al.: A Hortobágy legelőterületeinek mikroelem ellátottsága. *Agrokémia és Talajtan*. **26**. 95–108. 1977.

- [16] SZELEVCOVA, G. A. et al.: Iszpol'zovanie atomno-abszorpcionnogo metoda dlja opredelenija szoderzsaniya mikroelementov v pocve i rasztenijah. *Him. Sz/h.* (10) 35—37. 1975.
- [17] SZRAPENJANC, R. A.: Metod nejtronno-aktivacionnogo analiza rasztenij na azot, foszfor i kalij. *Him. Sz/h.* (1) 30—32. 1977.
- [18] TÖLGYESI, GY.: A növények mikroelem tartalma és ennek mezőgazdasági vonatkozásai. *Mezőgazd. Kiadó, Budapest.* 1969.
- [19] WILLIAMS, C.: The Rapid Determination of Trace Elements in Soil and Plants by X-ray Fluorescence Analysis. *J. Sci. Ed. Agric.* 27. 461—570. 1976.

Érkezett: 1978. július 24.

## Application of X-ray Fluorescence for the Determination of the Macro- and Microelement Content of Plant Samples

P. NAGY and Á. PÁZSIT

University for Agricultural Sciences, Keszthely and University "Kossuth Lajos", Debrecen (Hungary)

### Summary

The X-ray fluorescence method was applied to determine the macro- and microelement content (K, Co, Mn, Fe, Ni, Cu, Ga, As, Se, Br, Sr, Zr, Mo) in plant samples.

As it is proved by the results, the X-ray fluorescence analysis is suitable for quantitative analysis of samples of plant and animal origin, as well as that of the soils of numerous components. In comparison with the traditional chemical analysis it has the following advantages:

1. The preparation of samples is simple, no special qualification is required.
2. All components of a sample with a higher atomic number than the one of P can be determined at the same time.

3. The instrument works automatically, by means of a simple sample, changing equipment; it works even continuously all day round and needs only minimal handling.

4. The evaluation of the spectra may be done quickly and precisely by a computer.

*Table 1.* Marking of samples, place of origin and data of preparation. (1) Serial number. (2) Place of origin. (3) Factor of enrichment. (4) Temperature of ashing. (5) Duration of ashing, hours.

*Table 2.* Results. Mn and Fe concentrations are determined by spectra prepared with a Pb-collimator, the concentrations of the other elements are determined by spectra prepared with an Fe-collimator. (1) Place of origin and determined elements. (2) Concentration in the ashes. (3) Concentration reckoned over to plant material (factors of enrichment: Sample 1 = 13,3; Sample 2 = 10,37; Sample 3 = 10,77). (4) Concentration in the plants. (5) Average concentration (in case of Sample 1 only elements of atomic number  $Z \geq 28$  were determined).

*Fig. 1.* Diagram of the formation of the characteristic X-ray radiation.

*Fig. 2.* Diagram concerning the determination of the intensity of fluorescence radiation.

*Fig. 3.* Geometrical arrangement of the X-ray source, the sample and the detector.

*Fig. 4.* Calibration curve used for determination of the average atomic numbers of dry matter and ashes of plants

*Fig. 5.* Excitation functions to the average atomic numbers  $\bar{Z} = 7$  and  $\bar{Z} = 12$ .

*Fig. 6.* X-ray spectrum of the ashes (A) and leaves (B) of the plant sample collected at Keszthely (prepared with an Fe-collimator).

*Fig. 7.* Calibration curves for plant samples treated with a Cu-solution and for samples of ashes treated with a Mo-solution.

## Zur Bestimmung des Makro- und Mikroelementgehaltes von Pflanzenproben mit Röntgenfluoreszenz

P. NAGY und A. PÁZSIT

Agrarwissenschaftliche Universität, Keszthely und Universität »Kossuth Lajos«, Debrecen (Ungarn)

### Zusammenfassung

Der Makro- und Mikroelementgehalt (K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Ga, As, Se, Br, Sr, Zr, Mo) von Pflanzenproben wurde mit Hilfe der Röntgenfluoreszenz-Methode bestimmt.

Aufgrund der Messungen wurde festgestellt, dass die Röntgenfluoreszenz-Analyse für die quantitative Bestimmung von pflanzlichen, tierischen und Bodenproben mit vielen Komponenten geeignet ist. Ihre Vorteile sind — gegenüber der üblichen chemischen Analyse — folgende:

1. Die Vorbereitung der Proben ist einfach und erfordert keine besondere Fachausbildung.
2. In den Proben können alle Komponenten, deren Ordnungszahl grösser ist als diejenige des Phosphors gleichzeitig bestimmt werden.
3. Die Messeinrichtung arbeitet automatisch, bei Anwendung einer einfachen Probenwechsleinrichtung kann sie ohne Unterbrechung mit minimaler Bedienung stetig arbeiten.
4. Das Spektrum kann mit Hilfe eines Computers schnell und genau ausgewertet werden.

*Tab. 1.* Bezeichnung der Proben, sowie Angaben über den Herkunftsort und die Vorbereitung der Proben. (1) Laufende Nummer; (2) Herkunftsort; (3) Anreicherungsfaktor; (4) Veraschungstemperatur; (5) Veraschungsdauer, Stunde.

*Tab. 2.* Ergebnisse. Die Mn- und Fe-Konzentrationen wurden aus einem mit einem Pb-Kollimator, die Konzentrationen der übrigen Elemente mit einem Fe-Kollimator aufgenommenen Spektrum bestimmt. (1) Herkunftsort und bestimmte Elemente. (2) Konzentration in der Asche. (3) Auf die Pflanze umgerechnete Konzentration (Anreicherungsfaktoren: 1. Probe: 13,3; 2. Probe: 10,37; 3. Probe: 10,77). (4) Konzentration in den Pflanzen. (5) Durchschnittliche Konzentration, im Falle der Probe 1. wurden nur Elemente mit einer Ordnungszahl  $z \geq 28$  bestimmt.

*Abb. 1.* Skizze des Zustandekommens der charakteristischen Röntgenstrahlung.

*Abb. 2.* Skizze zur Bestimmung der Intensität der Fluoreszenzstrahlung.

*Abb. 3.* Geometrische Anordnung von Strahlenquelle, Probe und Detektor.

*Abb. 4.* Zur Bestimmung der durchschnittlichen Ordnungszahl von Pflanzen-Trockensubstanz und -asche aufgenommene Kalibrationsgerade.

*Abb. 5.* Anregungsfunktionen zu den durchschnittlichen Ordnungszahlen  $\bar{Z} = 7$  und  $\bar{Z} = 12$ .

*Abb. 6.* Röntgenspektrum — aufgenommen mit einem Fe-Kollimator — der Asche (A) und der Blätter (B) der in Keszthely gesammelten Pflanzenprobe.

*Abb. 7.* Kalibrationsgeraden für mit Cu-Lösung behandelten Pflanzenproben und mit Mo-Lösung behandelten Aschenproben.

## Использование метода рентгеновской флуоресценции для определения содержания макро- и микроэлементов в растительных образцах

П. НАДЬ и А. ПАЖИТ

Аграрный Университет в Кестхей и Университет им. Л. Кощута, Дебрецен

### Резюме

Применяли рентгеновскую флуоресценцию для определения содержания в растительных образцах макро- и микроэлементов. Определили содержание следующих элементов: K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Ga, As, Se, Br, Sr, Zr, Mo.



На основании полученных результатов установили, что метод рентгеновской флуоресценции пригоден для качественного анализа многокомпонентных растительных, животных и почвенных образцов. Преимущество метода перед общепринятым анализом состоит в следующем:

1. Простая подготовка образцов к анализу не требующая особой квалификации;
2. Во всех образцах одновременно можно определить все компоненты с порядковым номером выше чем у Р;
3. Измерение проходит автоматически. При простом устройстве для смены образцов, можно использовать аппаратуру все три смены при минимальной затрате рабочей силы;
4. Анализ спектра быстро и точно проводит вычислительная машина.

*Табл. 1.* Обозначение образца, место взятия образцов и их подготовка к анализу. (1) Порядковый номер. (2) Место взятия. (3) Фактор насыщения. (4) Температура озоления. (5) Время озоления (час).

*Табл. 2.* Полученные результаты. Концентрации Mn и Fe определили по спектру Pb, снятому коллиматором, концентрации других элементов — по спектру Fe. (1) Место взятия образца и определяемый элемент. (2) Содержание элементов в золе. (3) Концентрация пересчитанная на растение (факторы насыщения: 1 образец 13,3; 2 образец 10,37; 3 образец 10,77). (4) Концентрация элементов в растении. (5) Средняя концентрация, в отдельных случаях определяли содержание элементов только с порядковым номером  $Z \geq 28$ .

*Рис. 1.* Теоретическая схема возникновения характерного рентгеновского излучения.

*Рис. 2.* Схема определения интенсивности флуоресцентного излучения.

*Рис. 3.* Геометрическое положение источника, образца и детектора.

*Рис. 4.* Стандартная прямая снятая для определения среднего порядкового номера элементов в сухом веществе и золе растений.

*Рис. 5.* Индуктивные зависимости, относящиеся к средним порядковым номерам  $\bar{Z} = 7$ ,  $\bar{Z} = 12$ .

*Рис. 6.* Спектр зола (А) растительных образцов собранных в окрестностях Кестхей и листьев (В), снятый Fe коллиматором.

*Рис. 7.* Стандартные прямые для растительных образцов, обработанных раствором Си и для зола образцов, обработанных раствором Мо.